

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-121833

(P2001-121833A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 4 1 N 1/12		B 4 1 N 1/12	
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	S

審査請求 未請求 請求項の数9 O L 外国語出願 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2000-260440 (P2000-260440)	(71) 出願人	597177873 ビーエーエスエフ ドルクズシステム、 ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテ ル、ハフツング BASF Drucksysteme G mbH ドイツ、70469、シュトゥットガルト (番地 なし)
(22) 出願日	平成12年8月30日 (2000.8.30)	(72) 発明者	マルギト、ヒラー ドイツ、97753、カールシュタット、フリ ートホーフスヴェーク、2
(31) 優先権主張番号	1 9 9 4 2 2 1 6 . 8	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成11年9月3日 (1999.9.3)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー彫刻による凸版印刷版製作に使用する、シリコーンゴムおよび鉄含有無機固体を含む記録材料

(57) 【要約】

【課題】 レーザー彫刻による凸版印刷版製作に使用する材料であって、レーザー照射への感度を増大させた、かつ融解したエッジが形成されない、改良された材料を発見する。

【解決手段】 本発明は、寸法安定性の良好な基体、および、シリコーンゴムおよびレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含む記録層、を含む、凸版印刷版の製作、特にフレキソ印刷版の製作、に使用する、レーザー彫刻が可能な記録材料、および、上記記録材料をレーザーを用いて彫刻することによって凸版印刷版を製作する方法、シリコーンゴムおよびレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含むレリーフを有する凸版印刷版、を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】寸法安定性の良好な基板、

少なくとも1種の高分子結合剤および少なくとも1種のレーザー放射線吸収体を含む、レーザー彫刻が可能な記録層、および、

場合により、保護シートを含む、凸版印刷版製作に使用するレーザー彫刻が可能な記録材料であって、前記高分子結合剤がシリコンゴムであり、前記吸収体が鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックであることを特徴とする、レーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項2】前記吸収体が金属鉄顔料であることを特徴とする、請求項1に記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項3】前記吸収体が FeOOH 、 Fe_2O_3 または Fe_3O_4 からなる群から選択された酸化鉄であることを特徴とする、請求項1に記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項4】前記記録層がさらに別の無機充填剤を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項5】レーザー彫刻が可能な記録層上に、さらに表面層を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項6】前記基板と前記レーザー彫刻が可能な記録層との間に、さらに下部層を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のレーザー彫刻が可能な記録材料。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載のレーザー彫刻が可能な記録材料について、場合により保護シートを取り外した後、レーザーを使用して前記記録材料にレリーフを彫刻することにより、凸版印刷版を製作する方法。

【請求項8】酸素含有気体の存在下で行うことを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項9】寸法安定性の良好な基板、および、少なくとも1種の高分子結合剤および少なくとも1種のレーザー放射線吸収体を含む印刷レリーフ、を含む凸版印刷版であって、前記高分子結合剤がシリコンゴムを含み、前記吸収体が鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含むことを特徴とする、凸版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、凸版印刷版製作、特にフレキソ印刷版製作、に使用するレーザー彫刻が可能な記録材料に係り、寸法安定性の良好な基板、およびシリコンゴムとレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックとを含む記録層、を含む、レーザー彫刻が可能な記録材料に関する。さらに本発明は、上記記録材料をレーザー彫刻することにより凸版印刷版を製作する方法、およびシリコンゴ

ムと鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックとを含む印刷レリーフを有する凸版印刷版、に関する。

【0002】

【従来技術】感光性樹脂の凸版印刷版、フレキソ印刷版、グラビア印刷版の製作法に関し、フォトマスクを感光性樹脂記録材料上に設置し、上記材料に上記マスクを通して化学線照射し、照射後の材料の非高分子化領域を現像液で洗い落とす、という慣習的な技法は、レーザーを使用する技法に徐々に置き換わっている。本明細書では、以下の本質的に異なる二つの技法の間に一定の区別を設ける。

【0003】第1の技法は、感光性樹脂の凸版印刷版上にレーザー書き込みが可能な層を付加する技法である。この層は、例えば、分散したカーボンブラックを含む結合剤からなる。赤外線レーザーを照射してこの層を除去することによりこの層に画像を書き込むことが可能である。画像情報は、レイアウト用コンピュータ装置から直接レーザー装置に転送される。従って、レーザーで除去できる層により、感光性樹脂の凸版印刷版に直接接着した形態のマスクが製作されることになる。もはやネガフォトマスクは必要ない。これに続き、慣習的に、露光処理、現像処理が版に施され、この過程で、レーザー書き込みが可能な層は十分に除去される。

【0004】第2の技法は、直接レーザー彫刻する技法であり、印刷に適したレリーフを製作するために、十分な強度を有するレーザー、特に赤外線レーザー、を使用して適当な版に直接くぼみを彫刻する技法である。これに続く版の光重合および現像はこの技法では必要ない。

【0005】上記の2つの技法間の重要な相違は、除去しなければならない材料の量にある。上記第1の技法におけるレーザー書き込みが可能な層は、赤外線除去する層を構成する材料が少量だけ除去されればすむように、通常数 μm の厚さに過ぎないのに対し、直接レーザー彫刻を行う技法では、印刷レリーフを構成する材料を多量に除去する必要がある。例えば、典型的なフレキソ印刷版は厚みが0.5～7mmの範囲であり、このうち、印刷されない部分にあたる版のくぼみは300 μm ～3mmの深さである。

【0006】レーザー彫刻で得られる印刷レリーフの品質を支配する本質的な要素として、特に、レーザー照射下で材料が融解する前にできるだけ遠く気相中に直接拡散する点がある。さもないと版のくぼみの周りに融解したエッジが形成されてしまうからである。このような融解したエッジは、印刷画像の顕著な悪化をもたらす、印刷版および印刷画像の解像度を低下させる。

【0007】レーザー彫刻工程を経済的に行うためには、記録材料を極めて急速にレーザー彫刻できるように、記録材料のレーザー放射線への感度をできるだけ高めることが重要である。しかしながら、本明細書では、レーザー彫刻が可能な層は、凸版印刷版として重要な性

能、例えば、弾性、硬度、粗度、印刷インク受容性または印刷インクによる膨潤性の低さ、のような性能について、十分な性能を有している必要があることも記憶しておく必要がある。レーザー彫刻に関して材料を最適化するにあたっては、上記のような性能についても何らかの欠陥を有する材料であってはならない。

【0008】直接レーザー彫刻することによって凸版印刷版を製作するのに使用する材料は、原則として公知である。

【0009】US3549733は、レーザー彫刻によって印刷版を製作するために使用するポリオキシメチレンまたはポリクロラルの記録材料を開示している。付加的にガラスファイバーまたはルチルを充填剤として使用することができる。

【0010】DE-A19625749は回転式フレキソ印刷のための縫ぎ目のない印刷体（スリーブ）を開示しており、この文献では、エラストマー層は、水酸化アルミニウムを充填剤とした、低温硬化型シリコンポリマーまたはシリコンフッ素ポリマーによって形成される。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記2種の材料のレーザー放射線への感度はいまだ望ましいものではなく、目的にかなった印刷版を彫刻するためには長時間を要する。

【0012】EP-A710573は、ポリウレタンエラストマー、ニトロセルロースおよびカーボンブラックから構成したレーザー彫刻が可能な印刷版を開示している。しかしながら、非弾性的なニトロセルロースが高濃度（レーザー感応層の25～45質量%）存在するため、フレキソ印刷版の製作が困難である。

【0013】EP-A640043およびEP-A640044は、フレキソ印刷版を製作するために使用する単層および多層のレーザー彫刻が可能な弾性材料をそれぞれ開示している。開示された材料は、“強化型”エラストマー層から成る。使用される結合剤は、例えばSBS、SISまたはSEBSブロックコポリマーのような、フレキソ印刷版として典型的な熱可塑性エラストマーである。いわゆる強化は充填剤、光化学的架橋、熱化学的架橋のいずれか、またはその組み合わせによって達成される。その上、この層は、必要に応じて、赤外放射線を吸収する物質を含んでも良い。好ましい赤外線吸収体はカーボンブラックであり、カーボンブラックは同時に充填剤としても働く。しかしながら、結合剤として熱可塑性エラストマーを用いた材料を赤外線レーザーを使用して彫刻すると、しばしば融解したエッジの形成を伴い、従って印刷画像に問題が生じる。

【0014】従って、本発明の目的は、レーザー彫刻による凸版印刷版の製作に使用する材料であって、レーザー放射線への感度が増大した、かつ融解したエッジが存

在しない凸版印刷版が製作できる、改良された材料、を発見することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記目的は、寸法安定性の良好な基体、および、シリコンゴムおよびレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含む記録層、を含む、凸版印刷版の製作、特にフレキソ印刷版の製作、に使用する、レーザー彫刻が可能な記録材料によって達成されることを発見した。発明者らはまた、上記記録材料をレーザーを用いて彫刻することによって凸版印刷版を製作する方法、および、シリコンゴムおよびレーザー放射線吸収体としての鉄含有無機固体および／またはカーボンブラックを含む印刷レリーフを有する凸版印刷版、をも発見した。

【0016】本発明の記録材料は、寸法安定性の良好な基体に必要に応じて接着層を伴って適応されるレーザー彫刻が可能な層を含む。寸法安定性の良好な基体としては、鋼、アルミニウム、銅およびニッケルのような金属、またはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミドおよびポリカーボネートのようなプラスチック、から製作した板、フィルム、および円錐体状および円柱状のスリーブが好適であり、また、所望により、ガラスファイバー布のような織布および不織布、およびガラスファイバーとプラスチックとの複合材料、も好適に使用することができる。特に好適な寸法安定性の良好な基体は、寸法安定性の良好な基体フィルムであり、ポリエステルフィルム、特にPETフィルムまたはPENフィルム、が例として挙げられる。

【0017】“レーザー彫刻が可能な”という語句は、記録層がレーザー放射線、特に赤外線レーザー放射線、を吸収する性質を持ち、十分な強度を有するレーザービームに曝された層上部分では、層が除去されるかまたは少なくとも剥離することを意味する。層は、事前に融解することなく、気化するか、熱分解するか、または酸分解して、熱い気体、蒸気、煙、あるいは微小粒子の形態で層から除去されるのが好ましい。しかしながら、本発明は、照射に引き続き、照射を受けた層の残渣を、例えば液体または気体を噴射して、または、例えば吸引して、機械的に除去することを含む。

【0018】レーザー彫刻が可能な層は、結合剤として、少なくとも1種のシリコンゴムを含む。シリコンゴムは、シリコンポリマーを適当に架橋することによって得られ、市販されている。架橋の種類に依存して、高温硬化型シリコンゴム（HVグレード）、低温硬化型1成分系シリコンゴム（RTV-1グレード）、低温硬化型2成分系シリコンゴム（RTV-2グレード）、および液体シリコンゴム（LSRグレード）の区別がある。シリコンゴムに関する総説および

様々な硬化技術に関しては、例えば、“Rubbers - 5. 1. Silicone Rubbers”、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、Sixth Edition、1998、Electronic Releaseに記載されている。当業者は、印刷レリーフに対してどのような特性を希望するかに応じて様々な種類のシリコンゴムの中から適当なものを選択することができる。例えば、フレキシ印刷版を製作するのに適したレーザー彫刻が可能な記録材料を製造するためには、当業者は比較的軟質なゴムを選択すればよいし、凸版印刷版またはグラビア印刷版を製作するためには、当業者はより硬質なゴムを選択すればよい。2種以上のシリコンゴムを混合して使用することも可能である。

【0019】さらに、シリコンゴムの特性は、充填剤や可塑剤のような添加物によっても影響される。市販されているシリコンゴムは、特に50質量%までの、燃焼反応によりまたは沈殿反応により製造した、無修飾のまたは有機的に修飾したシリカ、石英またはアルミナを充填剤として含んでいる。本発明に関する限り、市販のシリコンゴムのこのような添加物はシリコンゴムという語句の範疇に含まれる。

【0020】その上、シロキサンプロックおよび熱可塑性ハードセグメントを有するシロキサンプロックコポリマーを使用することも可能である。このようなハードセグメントの例としては、ポリカーボネート、ポリスルホン、およびポリイミドセグメントが挙げられる。このようなブロックコポリマーは、熱可塑性エラストマーとしての特性を有しており、本発明に関する限り、上記コポリマーもシリコンゴムという語句の範疇に含まれる。

【0021】その上、レーザー彫刻が可能な層は、シリコンゴムと異なる高分子結合剤をさらに含んでも良い。このような付加的に添加される結合剤は、例えばエラストマー層の性質を制御するのに使用される。付加的に結合剤を添加する際の必要条件是、添加する結合剤がシリコンゴムと融和性があることである。例えば、エチレン-プロピレン-ジエンゴムのような他のゴムは付加的に添加する結合剤として好適である。付加的に添加する結合剤の量は、当業者がいかなる性質の層を希望するかに従って選択できる。しかしながら、一般的には、このような付加的に添加する結合剤は、使用する結合剤総量に対して25質量%以下の量、好ましくは10質量%以下の量で使用するの望ましい。

【0022】さらに、本発明の記録層は、レーザー放射線吸収体として、鉄含有無機固体および/またはカーボンプラックを含む。2種以上のレーザー放射線吸収体の混合物を使用することも可能である。好適なレーザー放射線吸収体は、レーザー波長領域の放射線の吸収率が高いものである。特に好ましい吸収体は、近赤外領域および長波長側可視領域の電磁波の吸収率が高い吸収体であ

る。このような吸収体は、特にNd-YAGレーザー(1064nm)および典型的には700~900nmの間および1200~1600nmの間の波長を有する赤外線ダイオードレーザーからの放射線を吸収するのに適している。

【0023】特に好適な鉄含有固体は、濃い色を有する酸化鉄である。このような酸化鉄は市販されており、有色顔料としてまたは磁気記録用粉末として慣用的に使用されている。レーザー放射線の吸収体として好適な吸収体の例としては、FeO、ゲータイト α -FeOOH、アカガネイト β -FeOOH、レビドロサイト γ -FeOOH、ヘマタイト α -Fe₂O₃、マグヘマイト γ -Fe₂O₃、マグネタイトFe₃O₄、またはベルトリドが挙げられる。ドーピングを施した酸化鉄および他の金属と鉄との混合酸化物を使用することも可能である。混合酸化物の例としては、アンバーFe₂O₃×nMnO₂またはFe_xAl_(1-x)OOH、特にCu(Cr, Fe)₂O₄、Co(Cr, Fe)₂O₄またはCu(Cr, Fe, Mn)₂O₄のような様々なスピネル型の黒色顔料が挙げられる。ドーブ剤の例としては、例えばP、Si、Al、Mg、ZnおよびCrが挙げられる。このようなドーブ剤は、一般的には、粒子サイズおよび粒子形態を制御するために酸化物の製造の途中で少量だけ添加される。酸化鉄は被覆された形態であっても良い。このような被覆は、例えば、粒子の分散性を改良するために施される。このような被覆は、例えば、SiO₂および/またはAlOOHのような無機化合物を含むことができる。しかしながら、有機物の被覆を施しても良く、例としてはアミノプロピル(トリメトキシ)シランのような有機物の接着促進剤が挙げられる。特に好適なレーザー放射線吸収体は、FeOOH、Fe₂O₃またはFe₃O₄であり、特にFe₃O₄が好ましい。

【0024】使用する鉄含有無機固体、特に酸化鉄、の粒子サイズは、当業者が記録材料に対していかなる特性を期待するかに従って選択される。しかしながら10 μ mより大きな平均粒子サイズを有する固体は、一般的に不適当である。特に立方晶系ではない酸化鉄においては、上記の数値は最長軸に対して当てはまる。粒子サイズは1 μ mより小さいのが好ましい。粒子サイズが0.1 μ mより小さく、比表面積が150m²/gまでの透明酸化鉄として知られている酸化鉄を使用することも可能である。

【0025】レーザー放射線吸収体として好適な鉄含有固体としては他に金属鉄顔料がある。特に、長さが0.1~1 μ mの間にある、針状または米粒状の形態の顔料が好適である。このような顔料は、磁気記録用磁気材料粉としての使用が知られている。鉄の他に、Al、Si、Mg、P、Co、Ni、NdまたはYのようなドーブ剤が存在しても良く、また金属鉄顔料がこれらによって被覆されていても良い。金属鉄顔料は腐蝕に対する保

護のために粉体表面が酸化されており、ドーブまたは未ドーブの鉄のコアとドーブまたは未ドーブの酸化鉄のシェルとからなっている。

【0026】レーザー放射線吸収体として好適なカーボンブラックは、特に、粒子サイズが10～50nmの間の微細なカーボンブラックである。

【0027】添加される吸収体の量は、使用される特別な材料および記録材料にいかなる特性を期待するかに従って当業者により選択される。本明細書では、吸収体として添加される固体はレーザーによる彫刻性能ばかりでなく、例えば硬度のような記録材料の機械的性質、または、例えば熱伝導度のような他の性質にも影響を及ぼすことを考慮しておく必要がある。従って、例えばフレキソ印刷版より硬い凸版印刷版またはグラビア印刷版を製作したい場合には、当業者は、一般的に、フレキソ印刷版の製作の際に添加する充填剤の量よりも多い量を選択することになる。

【0028】しかしながら、一般的に、レーザー彫刻が可能な記録層の成分全体の質量に対して、レーザー放射線吸収体または異なる吸収体の混合物の量が45質量%を超えるのは好ましくない。好ましくは、レーザー放射線吸収体の量は0.1～20質量%の範囲であり、0.5～15質量%の範囲であるのが特に好ましい。

【0029】レーザー放射線吸収体の他に、レーザー彫刻が可能な記録層は、充填剤としてさらに他の無機材料、特に金属酸化物または金属酸化物の水和物を含んでも良い。これらの充填剤は、例えば層の機械的性質または印刷性能を制御するために添加される。ここで特に挙げることができる例は SiO_2 であり、 SiO_2 は市販シリコンゴムの成分としてすでに頻繁に用いられている。使用することができる他の例には、 TiO_2 、金属ホウ化物、金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属酸化物およびブロンズ構造を有する酸化物が含まれる。

【0030】その上、レーザー彫刻が可能な記録材料は、同様に助剤および添加剤を含んでも良い。このような添加物の例としては、着色剤、可塑剤、分散助剤、および接着促進剤が挙げられる。

【0031】一般的に、レーザー彫刻が可能な記録層の厚みは0.1～7mmの範囲である。厚みは、印刷版の最終的な使用目的に対する希望に応じて、当業者が好適に選択すればよい。レーザー彫刻が可能な記録材料はまた、互いに組成の異なるレーザー彫刻が可能な記録層を複数積層して含んでも良い。

【0032】場合により、本発明の記録材料はまた、レーザー彫刻が可能な記録層の上に薄い表面層を含んでも良い。このような表面層によって、印刷性およびインク転写性に関する本質的なパラメータ、例えば粗性、磨耗性、表面張力、表面粘着度または表面の耐溶剤性、を、レリーフに特徴的な印刷版の性能、例えば硬度また

は弾性、に影響を与えずに変更することが可能である。言い換えると、表面の性質と記録層の性質とは最適な印刷結果を得るために互いに独立に変更しうる。表面層もまた、好適には高分子結合剤であるシリコンゴムを含むが、慣習的に、例えばSISまたはSBSブロックコポリマーを含んでも良い。表面層は、必ずしも必要ではないが、レーザー放射線吸収体を含んでも良い。表面層の組成は、表面層が下層のレーザー彫刻が可能な層のレーザー彫刻性能に逆効果を与えてはならないという点と、上記レーザー彫刻が可能な層と共に表面層も除去することができなければならないという点でのみ制限される。表面層はレーザー彫刻が可能な層に比較して薄い層であるのが望ましい。一般則としては、表面層の厚さは100 μm を超えてはならず、好ましくは5～80 μm の範囲であり、特に10～50 μm の範囲が好ましい。

【0033】本発明の記録材料は、さらに場合により、基体とレーザー彫刻が可能な層との間にレーザー彫刻が不可能な下部層を含んでも良い。このような下部層により、レリーフに特徴的な印刷版の性能に影響を与えることなく、凸版印刷版の機械的特性を変更することができる。結合剤として、下部層も同様にシリコンゴムまたは他のポリマーを含んでも良い。

【0034】その上、レーザー彫刻が可能な記録材料は、場合により、例えばPETの保護シートを最上の層のさらに上に設けて、機械的損傷から保護しても良い。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明のレーザー彫刻が可能な記録材料は、使用されるシリコンゴムの性質に応じた工程で製造される。本発明の記録材料の品質を支配する本質的な要素は、均一な記録材料が形成されるように、レーザー放射線吸収体と他の成分全部とがシリコンゴム中で均質に混和することである。このような層は、例えば、トルエンのような適当な溶媒中に出発物質であるポリマーを溶解させ、その中に吸収体を分散させ、その際場合により他の助剤を添加し、得られた分散物を適当な基体シート上に流し込み、溶媒を蒸発させ、そしてシリコンポリマーを架橋させることによって、製造することができる。この方法は、特に低温硬化型1成分系シリコンゴムを使用する場合に好適である。さらに、本発明の記録材料は、例えば、配合機または押出し成形機のような分散装置を用いて溶媒を使用せずに互に出発物質を十分に混合し、得られた混合物を、圧縮成形法、標準ダイまたはサーキュラーダイを用いた押出成形法、射出成形法または適当な技術の組み合わせにより、版の形状に成形する方法によっても製作することができる。使用するシリコンゴムの種類に依存して、硬化は室温または昇温して行う。製造工程には、例えば圧延処理または研削処理のような後処理工程が含まれていても良い。このような後処理工程は、特に滑らかな表面を有する記

録材料を得る場合に好適に行われる。

【0036】本発明のレーザー彫刻が可能な記録材料は、凸版印刷版を製作するための出発物質として使用される。工程は、まず存在する場合には保護シートを外す。次の段階で、印刷レリーフをレーザーを使用して記録材料中に彫刻する。まず画像部分の側部を垂直に彫り下げ、それから画像部分の彫り下げるべき領域に広げていくのが好ましい。こうすることにより、ドットゲインが少ないショルダー形状の良好な画像網点を提供される。代わりに、異なる形状を有する画像網点側部を彫刻することもできる。

【0037】レーザー彫刻に特に好適なレーザーは、Nd-YAGレーザー(1064nm)、典型的には700~900nmの間および1200~1600nmの間の波長を有する赤外線ダイオードレーザー、10640nmの波長を有するCO₂レーザーである。しかしながら、十分な強度を有するより短波長のレーザーを使用することもできる。例えば二倍音(532nm)または三倍音(355nm)Nd-YAGレーザーを使用することもできる。このようなレーザー装置は市販されている。彫刻すべき画像情報はレイアウトコンピュータ装置からレーザー装置に直接転送される。レーザーは連続的に照射してもパルスで照射しても良い。

【0038】レーザー彫刻は酸素含有ガス、特に空気、の存在下で好適に行うことができる。酸素含有ガスは、彫刻の間中、記録材料上に送ることができる。比較的穏やかな気流は、例えば、ファンを使用して送ることができる。しかしながら、適当なノズルを用いてより強い噴射ガスを記録材料上に送っても良い。この形態は、層の剥離してきた固体成分を効果的に除去するのに好適である。

【0039】場合により、得られた印刷版をさらに洗浄しても良い。このような洗浄工程では、版の表面から剥離してきているが完全には除去されていない成分を除去する。印刷版は、例えば、ブラシを用いて洗浄しても良い。この洗浄工程では適当な水系溶媒および/または有機溶媒を補助的に使用すると良い。好適な溶媒は、レリーフ層を溶解しない、または顕著に膨潤させない、という条件の範囲で、当業者が選択してよい。代わりに、洗浄を圧縮空気を使用してまたは吸引によって行っても良い。

【0040】本発明の記録材料は、レーザー彫刻を意図したものであるが、本発明はまた、記録材料の機械的な彫刻、すなわち、例えば適当な刃または他の彫刻器具による彫刻をも包含する。

【0041】本発明の工程により、印刷レリーフの組成が、同一の組成、すなわち上記の記録材料からなるレーザー彫刻が可能な記録層の組成、である凸版印刷版が得られる。

【0042】以下の実施例を用いて本発明を説明する

が、本発明は以下の例に限定されない。

【0043】実験の詳細：彫刻試験は、1064nmの波長を有するパルス式Nd-YAGレーザー(型式：FOBA-LAS 94S、Foba GmbH、Elektronik+Lasersysteme製)を使用して行った。2mmのモードダイアフラムを使用し、レーザービーム速度は100mm/sとした。

【0044】辺の長さが各2mmである正方形の彫刻部を90パターン記録材料上に彫刻した。各彫刻部は彫刻されない材料からなる狭い網目状仕切りによって互いに分離されていた(図1参照)。レーザー出力(ランプ電流を変更することによって調節)およびレーザーのパルス振動数の双方を、ある彫刻部から次の彫刻部に移動する度に段階的に増加させた。記録材料に全てのパターンを彫刻するのに60秒を要した。最小レーザー出力であり最少パルス振動数である彫刻部、および最大レーザー出力であり最大パルス振動数である彫刻部を含む、4つの彫刻部それぞれに関して、彫刻の深さを評価した。それぞれのデータを表1に示す。

【0045】例1：

高温架橋型シリコーンゴム

96質量部の高温硬化型(HTV)シリコーンゴム(Elastosil(登録商標)R、タイプR300/30S、Wacker社製)、2質量部の開始剤(Lucidol S50S、シリコーン油中に過酸化ジベンゾイルを混合した材料、Wacker社製)および2質量部の予め分散された酸化鉄(タイプH1、Wacker社製、シリコーンゴム40質量%にFe₂O₃60質量%を分散させた材料)を合わせ、均一な組成が得られるまで各成分を互いに十分に混合した。圧延処理を行ってシートを製造し、続いてシートをプレス機で版に成形し、135℃/50バールで10分間架橋させた。使用したプレス枠に依存して1~10mmの厚さの版が得られた。版を続いて200℃で4時間熱処理した。得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。各彫刻部はきれいに彫刻され、融解したエッジは存在しなかった。結果を表1にまとめて示す。

【0046】例2：高温架橋型シリコーンゴムタイプR300/30Sの代わりに、充填剤の含有量が多く架橋度およびショア硬さが大きい、タイプR201/80に置き換えた点を除いて、例1の手順を繰り返した。架橋は150℃で行った。

【0047】例3：

低温硬化型1成分系シリコーンゴム

10質量部の微細な α -Fe₂O₃をシリコーン油およびトルエンの混合液中に予め分散させ、この分散液を90質量部の低温硬化型1成分系(RTV-1)シリコーンゴム(Elastosil(登録商標)E41、硬化時に酢酸が放出、Wacker社製)をトルエンに溶解さ

せた液 (Elastosil に対してトルエン20質量%) に添加し、このシリコーンゴムと充填剤との混合液を十分に攪拌した。その後、得られた混合液をPETフィルム上にナイフ塗布し、溶媒を蒸発させ、その後、塗布したフィルムについて室温で硬化させた。得られた版について上述したように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表1にまとめた。

【0048】例4～9：充填剤として異なる酸化鉄を使用した点を除いて、例3の手順を繰り返した。結果を表1にまとめた。

【0049】例10～12

充填剤としてカーボンブラックまたは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とカーボンブラック (Printex U、Degussa 社製) との混合物を使用した点を除いて、例3の手順を繰り返した。結果を表1にまとめた。

【0050】例13

低温硬化型2成分系シリコーンゴム (RTV-2)

1. 5質量部の Fe_2O_3 を含む2成分系のシリコーンゴム (Elastosil (登録商標) RT426、Wacker 社製、ミュンヘン) の成分A98質量部を、成分B (Haerter T-40 (硬化剤)、Wacker 社製) 2質量部と十分に混合した。混合物を流延して版を形成し、室温で硬化させた。続いて得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表1にまとめた。

【0051】例14

例13の手順を、97質量部の成分Aと3質量部の成分Bを使用して繰り返した。得られた版について上述の用に異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表1にまとめた。

【0052】例15

例13の手順を、96質量部の成分Aと4質量部の成分Bを使用して繰り返した。続いて得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表1にまとめた。

【0053】例16

鉄を含み、表面がカーボンブラックで被覆されている珪酸塩顔料 (Ebony Novacite (登録商標)、Malvern Minerals 社製、鉄含有量約1.6%、カーボン含有量約3%) を、シリコーンゴム Elastosil (登録商標) RT601 (Wacker 社製) の成分Aの中に混合し、SAZ ビーズを添加し、攪拌機 (Red Devil) を使用して6時間をかけて全体を分散させた。続いて、分散液を Elastosil (登録商標) RT601-A と Elastosil (登録商標) RT601-B とに混合した。このとき、B成分に対するA成分の比が9:1になるようにした。混合物は10質量%の顔料を含んでいた。混合物を流延して成形体にし、硬化させた。

【0054】続いて、得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表1にまとめた。

【0055】例17

液体シリコーンゴムの使用

Elastosil (登録商標) LR3094/60のA成分をB成分 (A成分:B成分=1:1) およびさらなるカーボンブラック (A成分が既にカーボンブラックを含んでいる) を室温で混合し、黒色の混合物を流延して成形体にした。カーボンブラックの総量は10質量%であった。続いて、架橋を乾燥機中150℃で3時間をかけて行った。

【0056】続いて、得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。結果を表1にまとめた。

【0057】得られたフレキシ印刷版について、異なるフレキシ印刷インクを使用して印刷性試験を行った。UV硬化型印刷インク (UV Flexocure 300、Akzo Nobel 社製) および油性および水性フレキシ印刷インクを使用した。インク転写性および印刷解像度は良好であった。

【0058】比較例1

例3の手順を、充填剤である酸化鉄を添加しないで繰り返した。続いて得られた版に上述のような異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザービームを照射した。得られた版はレーザー彫刻が不可能であった。結果を表2にまとめた。

【0059】比較例2および3

例3の手順を、充填剤として無色の無機材料 Al_2O_3 および $\text{Al}(\text{OH})_3$ を使用して繰り返した。得られた版はレーザー彫刻が不可能であった。材料に気泡が発生しただけであり、一部黒く変色した。

【0060】比較例4

例3の手順を、充填剤として無色の TiO_2 を使用して繰り返した。得られた版はレーザー彫刻が可能であったが、版のレーザーへの感度は例3の場合より小さかった。

【0061】比較例5

15質量%のカーボンブラックを85質量%の天然ゴムと配合機中で混合し、続いて混合物を圧延処理した。続いて、得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。版自体は彫刻しにくかった。彫刻部には融解したエッジが存在した。さらに、版の表面粘着性はレーザー照射の結果増加した。結果を表2にまとめた。

【0062】比較例6

天然ゴムが架橋剤として2.4質量%のSを含み、プレス機中で140℃で50バールで20分架橋させた点を除いて、比較例2の手順を繰り返した。版の厚さは4mmであった。彫刻部には融解したエッジが存在し、表面

粘着性が増加した。

【0063】比較例7

EP-A640043を参照して、10質量部のカーボンブラック(Printex U、Degussa社製)と90質量部のスチレン-イソプレン-スチレンブロックポリマー(Kraton(登録商標)、1161、Shell社製)を配合機中で互いに十分に混合し、混合物をプレス機中で150℃150バール下で版

に成形した。続いて、得られた版について上述のように異なるパルス振動数およびランプ電流値のレーザーで彫刻した。レーザー感度は比較例5および6の場合よりかなり良好だったものの、彫刻部には融解したエッジが存在した。レーザー彫刻を施した版の表面粘着性はレーザー照射前より大きくなった。結果を表2にまとめた。

【0064】

【表1】

表1

実験番号	ゴム	充填剤 種類	量 (質量%)	彫刻深さ [μm]				付記
				21.5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz	
実験1	高温硬化型、Elastosil® R 300/30S	Fe ₂ O ₃	1.2 %	86	435	545	650	
実験2	高温硬化型、Elastosil® R 201/80	Fe ₂ O ₃	1.2 %	100	430	490	650	
実験3	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃	10 %	145	570	700	> 930	
実験4	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ (Bayferrox 160 FS)	10 %	145	525	> 710	> 710	
実験5	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ (Bayferrox 105 M)	10 %	114	490	590	> 720	
実験6	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-FeOOH (Bayferrox 3910)	10 %	128	500	590	715	
実験7	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ (Sicotrans L 2915 D)	10 %	100	550	> 690	> 690	
実験8	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ (Sicotrans L 2715 D)	10 %	80	600	> 690	> 690	
実験9	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	Fe ₃ O ₄ (Magnetschwarz Black DK 8569)	10 %	135	> 690	> 690	> 690	
実験10	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	カーボンブラック	10 %	250	500	> 710	> 710	
実験11	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ + カーボンブラック	5% + 5%	186	580	640	> 860	

【表2】

実験番号	ゴム	充填剤 種類	量 (質量%)	彫刻深さ [μm]				付記
				21.5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz	
実験12	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil® E 41	α-Fe ₂ O ₃ + カーボンブラック	10% + 10 %	160	490	550	> 750	
実験13	低温硬化型 (RTV-2), Elastosil® RT 426	Fe ₂ O ₃	1.5 %	168	485	585	615	硬化剤 2 質量%
実験14	低温硬化型 (RTV-2), Elastosil® RT 426	Fe ₂ O ₃	1.5 %	160	470	560	640	硬化剤 3 質量%
実験15	低温硬化型 (RTV-2), Elastosil® RT 426	Fe ₂ O ₃	1.5 %	180	510	610	645	硬化剤 4 質量%
実験16	低温硬化型 (RTV-2), Elastosil® RT 601	Ebony Novacite®	10 %	300	1120	1245	1480	
実験17	Elastosil® LR 60	カーボンブラック	10 %	600	1350	1600	1630	

実験結果：“>”は基体フィルムに至るまですべての材料が彫刻により除去されたことを意味する。従って、より厚い版を使用すると、より深く彫刻することが可能である。

【表3】

表2：比較実験の結果

実験 番号	ゴム	充填剤 種類 (質量%)		彫刻深さ [μm]				付記
				21.5 A 2 KHz	24 A 7 KHz	25 A 8 KHz	26 A 10 KHz	
比較例1	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil [®] E 41	酸化鉄 なし	—	—	—	—	—	レーザー彫刻不可能、 気泡発生のみ
比較例2	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil [®] E 41	Al ₂ O ₃	10%	—	—	—	—	気泡発生のみ、黒色化
比較例3	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil [®] E 4	Al(OH) ₃	10%	—	—	—	—	気泡発生のみ、黒色化
比較例4	低温硬化型 (RTV-1), Elastosil [®] E 41	TiO ₂	10%	69	290	330	390	
比較例5	天然ゴム、非架橋	カーボン ブラック	15%	44	260	300	370	エッジ融解
比較例6	天然ゴム、架橋	カーボン ブラック	15%	28	250	330	390	エッジ融解
比較例7	SISブロックコポリマー (Kralon [®] 1181)	カーボン ブラック	10%	30	390	520	610	エッジ融解

【0065】試験結果より、酸化鉄を含有する記録材料は、酸化鉄を含有しない記録材料よりレーザー彫刻性が良好であることが分かる。充填剤を含まないシリコンゴムは全くレーザー彫刻できない。少量の酸化鉄だけでも顕著にレーザー彫刻性が増大する。無色の酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウム水和物はレーザー放射線吸収性を改良するけれども、良好な印刷レリーフは得られない。TiO₂を含む版はレーザー彫刻が可能であるが、酸化鉄を使用した場合の方が実験結果は良好である。

【0066】先行技術に相当する、カーボンブラックを

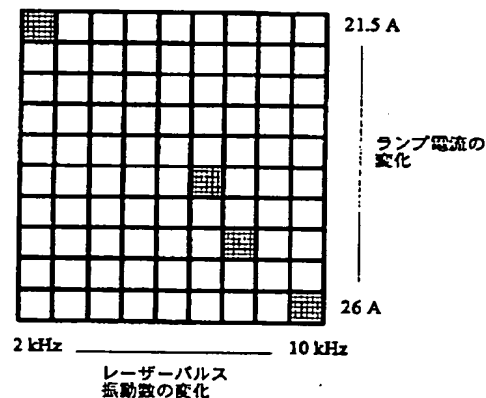
充填剤とした天然ゴムまたはSISブロックコポリマーのようなエラストマーは、レーザー彫刻が可能であるが、本発明の記録材料の方が実験結果は良好である。特に問題となるのは、これらの材料には融解したエッジが存在するという点である。

【0067】これに比べ、カーボンブラックは、シリコンゴム中に単独で吸収体として使用するときには良好な結果を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】レーザーパターンを示した図である。影つきの部分は、彫刻の深さを評価した彫刻部を表している。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ローラント、ロース
ドイツ、67240、ボベンハイム-ロクスハ
イム、バーンホーフシュトラッセ、12

(72)発明者 ハイント、ファウルハーバー
ドイツ、67065、ルートヴィッヒスハーフ
エン、リュウデリッツシュトラッセ、56